

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-293889  
 (43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl. C08G 61/00  
 C07C 49/84  
 C08J 5/22  
 H01B 1/06  
 H01M 8/02  
 // C07C 45/64  
 C08L 65:00

(21)Application number : 2001-099523

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 30.03.2001

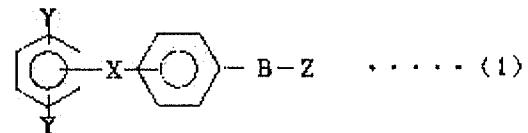
(72)Inventor : GOTO KOHEI  
 YAMAKAWA YOSHITAKA  
 HIGAMI MAKOTO  
 TAKAHASHI MASAYUKI

## (54) MONOMER HAVING ELECTRON-ATTRACTIVE GROUP AND ELECTRON- DONATING GROUP, COPOLYMER USING IT, AND PROTON- CONDUCTIVE FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a monomer, having an electron-attractive group and an electron-donating group, that can provide a proton-conductive film, capable of easily controlling to upper limit of amount of introduction of a sulfonic acid harmful in mechanical properties, keeping high proton conductivity of sulfonated polymer obtained in the wide range of temperature, excellent in mechanical strength, suppressed in swelling in warm water and aqueous methanol, and excellent in durability, and to provide a copolymer obtained from this polymer.

**SOLUTION:** The monomer having the electron-attractive group and the electron-donating group, shown by general formula (1), is copolymerized to provide the copolymer. This copolymer is sulfonated to give the proton-conductive film. In formula, Y denotes a iodine atom, a chlorine atom or a bromine atom, X denotes the electron-attractive group, B denotes the electron denoting group, Z denotes an aryl group having a specific structure, or a mono- valent condensed-ring hydrocarbon group such as a naphthyl group and the like.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3698067

[Date of registration] 15.07.2005

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-293889

(P2002-293889A)

(43)公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ラーマーJ(参考)
C 08 G 61/00		C 08 G 61/00	4 F 0 7 1
C 07 C 49/84		C 07 C 49/84	G 4 H 0 0 6
C 08 J 5/22	CEZ	C 08 J 5/22	CEZ 4 J 0 3 2
	101		101 5 G 3 0 1
H 01 B 1/06		H 01 B 1/06	A 5 H 0 2 6
		審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-99523(P2001-99523)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(22)出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(72)発明者 後藤 崇平

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 山川 劳孝

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(74)代理人 100086224

弁理士 白井 重蔵

最終頁に続く

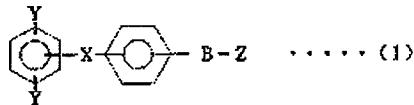
(54)【発明の名称】 電子吸引性基および電子供与性基を有するモノマー、それを用いた共重合体、ならびにプロトン伝導膜

(57)【要約】

【課題】 鋼鉄的性質を絶なうスルホン酸基の導入上限を容易に制御でき、得られるスルホン化されたポリマーは、広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、機械的強度に優れ、温水中およびメタノール水溶液中の膨潤が抑制され、耐久性に優れるプロトン伝導性の伝導膜が得られる。電子吸引性基および電子供与性基を有するモノマーとこれから得られる共重合体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される、電子吸引性基および電子供与性基を有するモノマー、このモノマーと屈曲性構造を主鎖中に有する他の芳香族化合物を共重合してなる共重合体、これをスルホン化したスルホン化ポリマー、このスルホン化ポリマーからなるプロトン伝導膜。

【化1】



(式中、Yはヨウ素原子、塩素原子または臭素原子、Xは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Zは特定の構造を有するアリール基、またはナフチル基などの1価の縮合環炭化水素基を示す。)

(2)

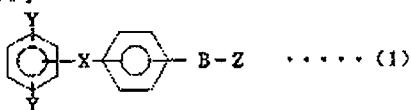
特開2002-293889

1

## 【特許請求の範囲】

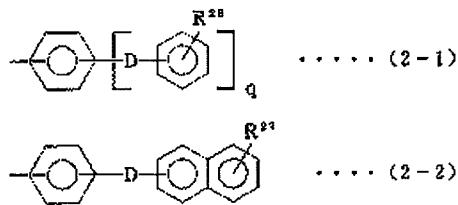
【請求項1】 下記一般式(1)で表される、電子吸引性基および電子供与性基を有するモノマー。

## 【化1】

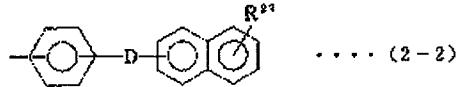


〔式中、Yはヨウ素原子、塩素原子または臭素原子、Xは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Zは下記一般式(2-1)で表される基、下記一般式(2-2)で表される基、または1価の縮合環炭化水素基を示す。〕

## 【化2】



..... (2-1)



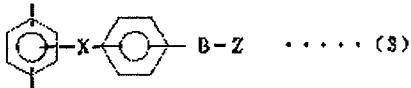
..... (2-2)

〔式中、Dは電子供与性基または導結合を示し、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>は水素原子、アルキル基またはアリール基、qは1または2の整数を示す。〕

【請求項2】 一般式(1)で表されるモノマーが、2、5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフェノンである請求項1記載の電子吸引性基および電子供与性基を有するモノマー。

【請求項3】 下記一般式(3)で表される繰り返し構造単位を5~95モル%含み、その重量平均分子量が1万~100万である、共重合体。

## 【化3】



..... (3)

〔式中、X、B、Zは、一般式(1)と同じ。〕

【請求項4】 一般式(3)で表される繰り返し構造単位以外の屈曲性構造を主鎖中に含む繰り返し構造単位を95~5モル%含む請求項3記載の共重合体。

【請求項5】 さらに、スルホン酸基を0.5~3ミリグラム当量/g有する請求項3または4記載の共重合体。

【請求項6】 請求項5記載のスルホン酸基を有する共重合体からなるプロトン伝導膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子吸引性基および電子供与性基を有するモノマー、それを用いた共重合体、ならびにプロトン伝導膜に関するものである。さらに詳細には、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子

子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導膜に有用なポリアリーレン系の共重合体との共重合体に用いられるモノマー、さらには、この共重合体からなるプロトン伝導膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電解質は、通常、(水)溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これを固体系に置き替えていく傾向が高まっている。その第1の理由としては、例えば、上記の電気・電子材料に適用する場合のプロセッシングの容易さであり、第2の理由としては、軽薄短小・省エネルギーへの移行である。従来、プロトン伝導性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなるものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0003】 一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフチオン(デュポン社製)を代表とするパーカルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーカルオロアルキルカルボン酸ポリマーや、ポリベンズイミダゾールやポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー【Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492 (1993), Polymer Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p. 735~736 (1994), Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993)】などの有機系ポリマーが挙げられる。

【0004】 これら有機系ポリマーは、通常、フィルム状で用いられるが、溶媒に可溶性であること、または熱可塑性であることを利用し、電極上に伝導膜を接合加工できる。しかしながら、これら有機系ポリマーの多くは、プロトン伝導性がまだ充分でないことに加え、耐久性や高温(100°C以上)でプロトン伝導性が低下してしまうこと、また、力学的性質、特に弾性率が大きく低下することや、湿度条件下の依存性が大きいこと、あるいは電極との密着性が充分満足のいくものとはいえないなど、含水ポリマー構造に起因する構造中の過度の膨潤による強度の低下や形状の崩壊に至るという問題がある。したがって、これらの有機ポリマーは、上記の電気・電子材料などに応用するには種々問題がある。

【0005】 さらに、米国特許第5,403,675号明細書では、スルホン化された剛直ポリフェニレンからなる固体高分子電解質が提案されている。このポリマーは、フェニレン連鎖からなる芳香族化合物を重合して得られるポリマー(同明細書カラム9記載の構造)を生成

(3)

特開2002-293889

3

分とし、これをスルホン化剤と反応させてスルホン酸基を導入している。しかしながら、スルホン酸基の導入量の増加によって、プロトン伝導度も向上するものの、得られるスルホン化ポリマーの機械的性質を著しく損ない、韌性に劣る割れやすい材料となる。そのため、韌性を示し、機械的性質を維持し、かつプロトン伝導性を発現する適正なスルホン化濃度を調整する必要がある。実際、このポリマーでは、スルホン化が進行しすぎて、適正なスルホン酸基の導入量を制御するのは非常に困難である。

## 【0006】

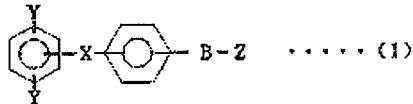
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術的課題を背景になされたもので、機械的性質を損なうスルホン酸基の導入上限量を容易に制御でき、得られるスルホン化されたポリマーは、広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、韌性、機械的強度に優れ、100°C以上の高温でも高い弾性率を示し、温水中での膨潤が抑制され、耐久性に優れるプロトン伝導性の伝導膜が得られるポリアリーレン系の共重合体と、この共重合体に用いられる新規なモノマー、さらには、この共重合体からなるプロトン伝導膜を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式(1)で表される、電子吸引性基および電子供与性基を有するモノマー（以下「モノマー(1)」ともいう）に関する。

## 【0008】

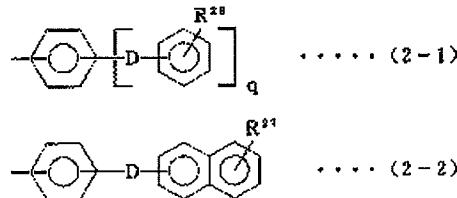
## 【化4】



【0009】〔式中、Yはヨウ素原子、塩素原子または臭素原子、Xは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Zは下記一般式(2-1)で表される基、下記一般式(2-2)で表される基、または1価の縮合環炭化水素基を示す。〕

## 【0010】

## 【化5】



【0011】〔式中、Dは電子供与性基または単結合を示し、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>は水素原子、アルキル基またはアリール基、qは1または2の整数を示す。〕

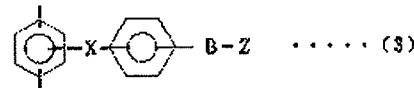
4

上記一般式(1)で表されるモノマーとしては、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフェノンが好ましい。次に、本発明は、下記一般式(3)で表される繰り返し構造単位（以下「繰り返し構造単位(3)」ともいう）を5~95モル%含み、その重量平均分子量が1万~100万である、共重合体（以下「本発明の共重合体」ともいう）に関する。

## 【0012】

## 【化6】

10



【0013】〔式中、X、B、Zは、一般式(1)に同じ。〕

ここで、本発明の共重合体は、上記一般式(3)で表される繰り返し構造単位以外の屈曲性構造を主鎖中に含む繰り返し構造単位を95~5モル%含むものが好ましい。また、本発明の共重合体は、さらに、スルホン酸基を0.5~3ミリグラム当量/1g有する共重合体（以下「スルホン酸基含有共重合体」ともいう）であってよい。次に、本発明は、上記スルホン酸基含有共重合体からなるプロトン伝導膜に関する。

## 【0014】

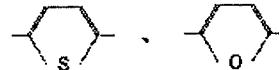
## 【発明の実施の形態】モノマー(1)

本発明のモノマー(1)は、上記一般式(1)で表され、電子吸引性基と電子供与性基を併せ持つ化合物である。ここで、一般式(1)において、Yは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、一般式(1)において、Xは、電子吸引性基であり、例えば、-CO-、-CONH-、-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-（ここで、pは1~10の整数である）、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-COO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-などが挙げられる。さらに、一般式(1)において、Bは、電子供与性基であり、例えば、-O-、-S-、-CH=CH-、-C≡C-、または下記化7で表される基などが挙げられる。

## 【0015】

## 【化7】

40



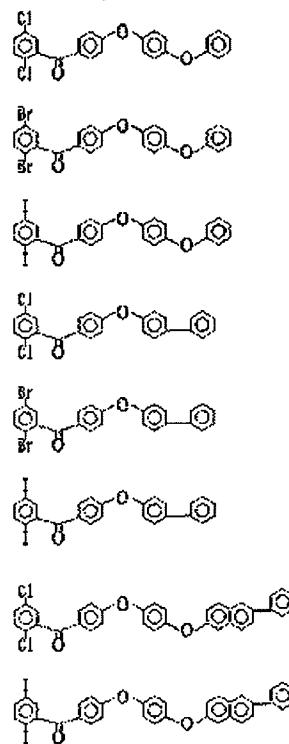
【0016】さらに、一般式(1)において、Zは、上記一般式(2-1)で表される基、上記一般式(2-2)で表される基、または1価の縮合環炭化水素基を示す。ここで、上記一般式(2-1)、(2-2)中のR<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>の、アルキル基としてはメチル基、エチル基などが、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。また、1価の縮合環炭化水素基としては、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。さらに、qは、1または2の整数である。

(4)

特開2002-293889

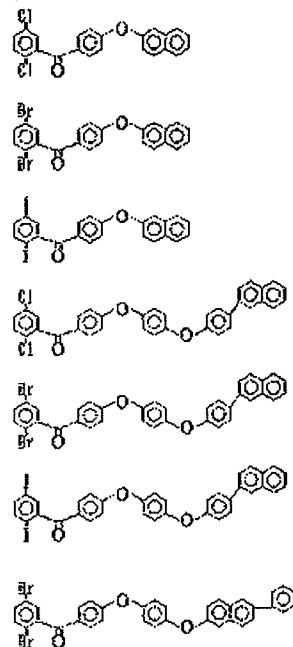
5

【0017】本発明のモノマー(1)としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。



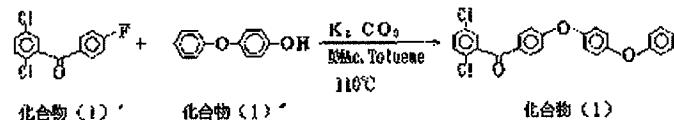
5

\* 【0018】  
\* 【化8】



【0019】モノマー(1)は、例えば、2, 5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノンを例にとると、次のような反応により、合成することができる。

※【0020】  
※【化9】



【0021】すなわち、化合物(1)'(2, 5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノン)と化合物(1)''(フェノキシフェノール)を用い、これに炭酸カリウムを加え、反応性の高いフェノキシドに変え、また反応溶媒として、ジメチルアセトアミド、トルエン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系双極子極性溶媒などを用い、反応温度80～200°Cで1～30時間反応させて、化合物(1)'【2, 5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン】を得ることができる。なお、この場合、生成する縮合水を共沸により系外に除去するための共沸溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシリレン、ケメン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、デカヒドロナフタレンなどの水と共に沸できる溶媒を併用してもよい。化合物(1)'と化合物(1)''の使用割合は、通

常、ほぼ等モルであるが、(1)'/(1)''(モル比)は、1.25/1.00～1.00/1.25である。このようにして得られる本発明のモノマー(1)【例えば、上記化合物(1)】は、IR、NMR、元素分析などにより、その構造を確認することができる。

40 【0022】共重合体

本発明の共重合体は、上記一般式(3)で表される繰り返し構造単位を5～95モル%、好ましくは10～80モル%、さらに好ましくは15～75モル%含み、その重合平均分子量は1万～100万、好ましくは2万～80万であることで、繰り返し構造単位(3)は、本発明の上記モノマー(1)を必須成分として構成される。また、本発明の共重合体において、繰り返し構造単位(3)以外の他の繰り返し構造単位(以下「他の繰り返し構造単位」ともいう)としては、屈曲性構造を主鎖中に含む繰り返し構造単位(屈曲性構造を有する繰り返し

(5)

特開2002-293889

8

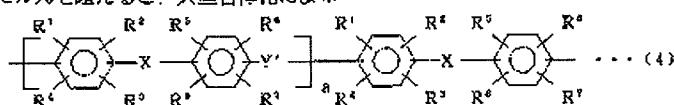
構造単位、以下「単位(A)」ともいふ)が好ましく、さらにこれに加えてその他の繰り返し構造単位(以下「単位(B)」ともいふ)を含んでいてもよい。繰り返し構造単位(3)と他の繰り返し構造単位の割合は、繰り返し構造単位(3)5~9.5モル%、好ましくは10~80モル%、好ましくは15~75モル%、他の繰り返し構造単位が9.5~5モル%、好ましくは9.0~20モル%、好ましくは8.5~2.5モル%であり、繰り返し構造単位(3)が5モル%未満では、重合後にスルホン化されるスルホン酸基がプロトン伝導性を示すのに充分でなく、一方、9.5モル%を超えると、共重合体化によ

\*る機械的性質の改善、耐水性、メタノール耐性の改善、スルホン酸基導入量の上限の制御などの点で効果がない。

【0023】ここで、他の繰り返し構造単位のうち、単位(A)としては、例えば、下記一般式(4)で表される芳香族化合物単位が、また、単位(B)としては、例えば、下記一般式(5)~(7)で表される芳香族化合物単位の少なくとも1種が挙げられる。

【0024】

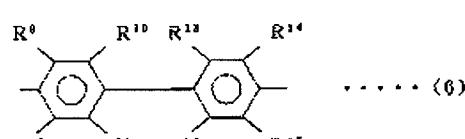
【化10】



【0025】(一般式(4)中、Xは電子吸引性基、Y'は電子供与性基、nは0~1の整数を示し、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は同一または異なり、スルホン酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、またはアリール基である。】

【0026】

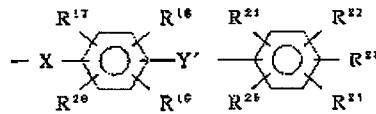
【化11】



【0027】(一般式(5)~(7)中、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアリール基を示す。】

【0028】

【化12】



【0029】(式中、R<sup>17</sup>~R<sup>26</sup>は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、またはアリール基を示し、Xは電子吸引性の2価の基、Y'は電子供与性の2価の基を示す。】

供与性の2価の基を示す。】

【0030】本発明の共重合体は、上記一般式(3)で表される繰り返し構造単位と、他の繰り返し構造単位【例えば、単位(A)とさらに必要に応じて単位

(B)】からなる。また、本発明のスルホン酸基含有共重合体としては、例えば、本発明のモノマー(1)と、上記一般式(4)に対応するモノマーと、さらに必要に応じて上記一般式(5)~(7)の群から選ばれた少なくとも1種に対応するモノマーとを、遷移金属化合物を含む触媒の存在下で共重合し、次いで、スルホン化剤を用いて、スルホン化して得られるものである。以下、本発明の共重合体を構成する他の繰り返し構造単位である単位(A)と単位(B)、また本発明の共重合体、さらにスルホン化法により得られるスルホン酸基含有共重合体について説明する。

【0031】まず、単位(A)について、説明する。単位(A)は、主鎖に電子吸引性基および電子供与性基を有する芳香族化合物単位であり、例えば、上記一般式(4)で表される。一般式(4)中のXとしては、上記一般式(1)の電子吸引性基と同様であり、-COO-、-CONH-、-(CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-COO-、-SO-および-SO<sub>2</sub>-の群から選ばれた少なくとも1種の2価の電子吸引性基が挙げられる。ここで、-(CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-基のnは、1~10の整数、好ましくは2~8の整数である。なお、電子吸引性基とは、ハメット(Hammett)置換基常数がフェニル基のπ位の場合、0.06以上、ρ位の場合、0.01以上の値となる基をいう。Xが、上記のような電子吸引性基である場合、得られる共重合体をスルホン化するに際し、電子吸引性基と結合したベンゼン環はスルホン化が進行しないので、ポリマー鎖中にスルホン化の進行が進み過ぎることがない。したがって、得られる共重合体の機械的性質に悪影響を与えることがないように、スルホン酸基の導入量の上限を制御することができる。また、Y'の電子供与性基としては、上記一般式(1)の

(6)

特開2002-293889

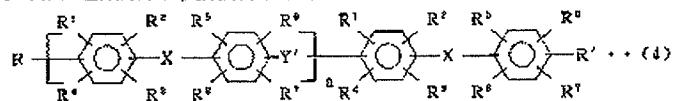
9

電子供与性基と同様のものが挙げられる。

【0032】また、上記一般式(4)中のR<sup>2</sup>～R<sup>6</sup>のうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子などが、アルキル基としては、メチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが、アリール基としては、プロペニル基などが、アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。

【0033】本発明の共重合体において、他の繰り返し構造単位中の単位(A)の割合は、10～100モル%、好ましくは20～100モル%である。10モル%未満では、重合後に導入されるスルホン酸基が多くなりすぎ、耐水性、機械的特性に問題がある。

【0034】一方、単位(B)は、フェニレン連鎖からなる芳香族化合物単位であり、例えば、上記一般式(5)～(7)の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、一般式(5)～(7)中、R<sup>9</sup>～R<sup>10</sup>は、同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アリール基または上記化12で表される基を示す。ここで、R<sup>9</sup>～R<sup>10</sup>中、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げられる。また、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ\*



【0037】ここで、上記一般式(4)'中、X、Y'およびR<sup>9</sup>～R<sup>10</sup>は上記一般式(4)と同様であり、R～R'は同一または異なり、フッ素原子を除くハロゲン原子、または-OSO<sub>2</sub>Z（ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基もしくはアリール基を示す）で表される基である。一般式(4)'において、Xとしては、-CO-、-CONH-、-(CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-（ここで、nは1～10の整数である）、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-COO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-が挙げられる。また、Y'の電子供与性基としては、上記一般式(1)の電子供与性基と同様のものが挙げられる。上記一般式(4)'中、R、R'のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、一般式(1)'中、-OSO<sub>2</sub>Z中のZを構成する、アルキル基としてはメチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基などが、アリール基としてはフェニル基、p-トリル基などが挙げられる。

【0038】

【化14】

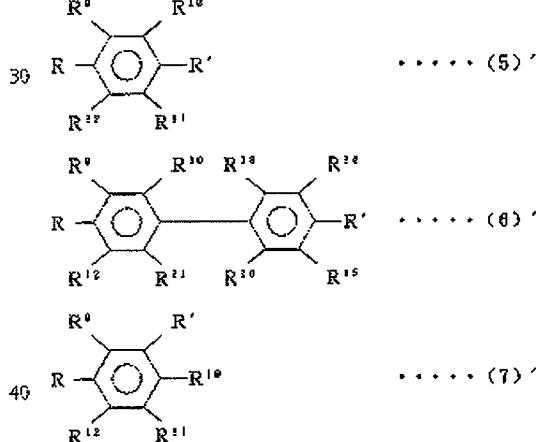
10

\* 素原子が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、バーフルオロエチル基、バーフルオロプロピル基、バーフルオロブチル基、バーフルオロベンチル基、バーフルオロヘキシル基などが挙げられる。さらに、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基などが挙げられる。さらに、上記化12で表される基において、Xの電子吸引性基およびY'の電子供与性基としては、上記一般式(1)と同様の基を挙げができる。化12で表される基の具体例としては、4-フェノキシフェニルカルボニル基などが挙げられる。

【0035】本発明の共重合体は、例えば、上記一般式(1)で表されるモノマーと、下記一般式(4)'で表される主鎖に電子吸引性基および電子供与性基を有する芳香族化合物（以下「モノマー(A)」ともいう）と、さらに必要に応じて、下記一般式(5)'～(7)'の群から選ばれた少なくとも1種で表されるフェニレン連鎖からなる芳香族化合物（以下「モノマー(B)」ともいう）とを、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に、溶媒中に重合することにより製造される。

【0036】

【化13】



【0039】（ここで、上記一般式(5)'～(7)'中、R<sup>9</sup>～R<sup>10</sup>やR、R'は、上記に同じ。）

【0040】上記一般式(4)'で表されるモノマー(A)の具体例としては、4,4'-ジクロロベンゾフエノン、2,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジブロモベンゾフェノン、2,4'-ジブロモベンゾフェノン、3,3'-ジブロモベンゾフェノン、4,4'-ジヨードベ

(7)

特開2002-293889

11

ンジフェノン、2, 4'-ジヨードベンゾフェノン、3, 3'-ジヨードベンゾフェノン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ケトン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ケトン、4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0041】上記一般式(4)'で表されるモノマー(A)の具体例としては、4, 4'-ジクロロベンズアニリド、3, 3'-ジクロロベンズアニリド、3, 4'-ジクロロベンズアニリド、4, 4'-ジブロモベンズアニリド、3, 3'-ジブロモベンズアニリド、3, 4'-ジブロモベンズアニリド、4, 4'-ジヨードベンズアニリド、3, 3'-ジヨードベンズアニリド、3, 4'-ジヨードベンズアニリドなどが挙げられる。

【0042】上記一般式(4)'で表されるモノマー(A)の具体例としては、ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン、ビス(クロロフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(クロロフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(クロロフェニル)デカフルオロベンタン、ビス(クロロフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(クロロフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(クロロフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(クロロフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(クロロフェニル)エイコサフルオロデカン；ビス(ブロモフェニル)ジフルオロメタン、ビス(ブロモフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(ブロモフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ブロモフェニル)デカフルオロベンタン、ビス(ブロモフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(ブロモフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(ブロモフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(ブロモフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(ブロモフェニル)エイコサフルオロデカン；ビス(ヨードフェニル)ジフルオロメタン、ビス(ヨードフェニル)

12

ル)テトラフルオロエタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(ヨードフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ヨードフェニル)デカフルオロベンタン、ビス(ヨードフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(ヨードフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(ヨードフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(ヨードフェニル)エイコサフルオロデカンなどが挙げられる。

19 【0043】上記一般式(4)'で表されるモノマー(A)の具体例としては、2, 2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。

20 【0044】上記一般式(4)'で表されるモノマー(A)の具体例としては、4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-ブロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニルなどが挙げられる。

39 【0045】上記一般式(4)'で表されるモノマー(A)の具体例としては、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(3-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-ブロモフェニル)スルホキシド、ビス(3-ヨードフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヨードフェニル)スルホキシド、ビス(3-ブロモフェニル)スルホキシド、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホキシドなどが挙げられる。

46 【0046】上記一般式(4)'で表されるモノマー(A)の具体例としては、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-ブロモフェニル)スルホン、ビス(3-ブロモフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(3-ヨードフェニル)スルホン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホンなどが挙げられる。

50 【0047】また、上記一般式(5)'で表されるモノ

(8)

特開2002-293889

13

マー（B）の具体例としては、2, 5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、p-ジクロロベンゼン、p-ジプロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジプロモトルエン、2, 5-ジヨードトルエン、2, 5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロ-p-キシリレン、2, 5-ジプロモ-p-キシリレン、2, 5-ジヨード-p-キシリレン、2, 5-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 5-ジプロモベンゾトリフルオライド、2, 5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 4-ジクロロ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジプロモ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジヨード-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼンなどが挙げられ、好ましくはp-ジクロロベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロベンゾトリフルオライドである。

【0048】上記一般式（6）'で表されるモノマー（B）の具体例としては、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジプロペニルビフェニル、4, 4'-ジプロモビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジプロモオクタフルオロビフェニル、4, 4'-メチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニルなどが挙げられ、好ましくは4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4, 4'-ジプロモビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジプロペニルビフェニルである。

【0049】上記一般式（7）'で表されるモノマー（B）の具体例としては、m-ジクロロベンゼン、m-ジプロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 4-ジプロモトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、3, 5-ジプロモトルエン、3, 5-ジヨードトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、2, 6-ジプロモトルエン、2, 6-ジヨードトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 4-ジプロモベンゾトリフルオライド、2, 4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3, 5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 5-ジプロモトリフルオライド、3, 5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 3-ジプロモ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼンなどが挙げられ、好ましくはm-ジクロロベンゼン、2, 4-ジクロ

14

ロトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライドである。

【0050】以上的一般式（5）'～（7）'で表されるモノマー（B）のうち、溶解性、高分子量化の面から、ジクロロ安息香酸誘導体、例えば、2, 5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2, 4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジクロロ-4'-フェノキシフェニルベンゾエート、2, 4-ジクロロ-4'-フェノキシフェニルベンゾエートを使用することが好ましい。

【0051】上記一般式（1）で表されるモノマー（1）と、上記一般式（4）'～（7）'で表される芳香族化合物の群から選ばれた少なくとも1種の他のモノマー【モノマー（A）～（B）】との共重合比は、上記繰り返し構造単位（3）と他の繰り返し構造単位の割合と同様である。また、他のモノマーであるモノマー（A）とモノマー（B）の割合も、上記単位（A）と単位（B）の割合と同様である。

【0052】本発明の共重合体を製造する際に使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子、または配位子が配位された遷移金属（塩）、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビビリジン、1, 5-ジクロロオクタジエン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパンなどが挙げられるが、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビビリジンが好ましい。上記配位子は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0053】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属（塩）としては、例えば、塩化ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、臭化ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、ヨウ化ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、硝酸ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、塩化ニッケル（2, 2'-ビビリジン）、臭化ニッケル（2, 2'-ビビリジン）、ヨウ化ニッケル（2, 2'-ビビリジン）、硝酸ニッケル（2, 2'-ビビリジン）、ビス（1, 5-ジクロロオクタジエン）ニッケル、テトラキス（トリフェニルホスファイト）ニッケル、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムなどが挙げられるが、塩化ニッケルビス（トリフェニルホスフィ

(9)

特開2002-293889

15

ン)、塩化ニッケル(2, 2' ピピリジン)が好ましい。

【0054】本発明の触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることできるが、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。また、本発明の触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどが挙げられるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0055】触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属(塩)が、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が充分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1～1.0モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不充分となり、一方、10モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常

16

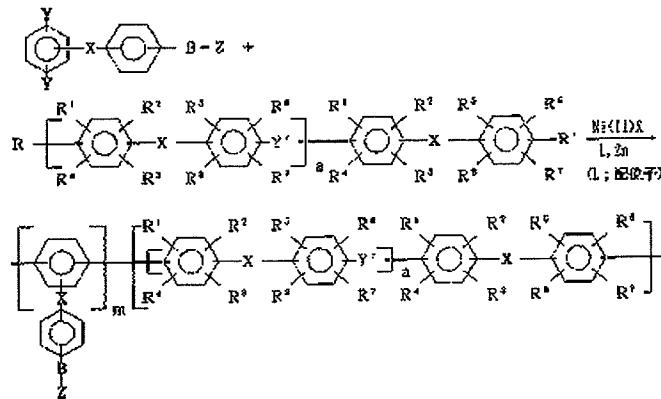
\*當、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、重合が充分進行せず、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になるという問題がある。さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不充分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となるという問題がある。

【0056】本発明で使用することができる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、アーブチロラクトン、アーブチロラクタムなどが挙げられ、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、充分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記モノマーの総計の濃度は、通常、1～90重量%、好ましくは5～40重量%である。また、本発明の共重合体を重合する際の重合温度は、通常、0～200°C、好ましくは50～80°Cである。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。

【0057】ここで、上記一般式(1)で表されるモノマー(1)と上記一般式(4)'で表されるモノマー(A)を用いて、上記一般式(3)および一般式(4)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を有しない)からなる共重合体を得る際の反応式の一例は、下記のとおりである。

【0058】

【化15】



【0059】(ただし、m、nは、繰り返し構造単位数を示す。)

本発明の共重合体の構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルによって、1,230～1,250 cm<sup>-1</sup>のC-O

-C吸収、1,640～1,660 cm<sup>-1</sup>のC=O吸収などにより確認でき、また、核磁気共鳴スペクトル(H-NMR)により、6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができます。

50

(10)

17

る。

【0060】次に、本発明の伝導膜に用いられる、スルホン酸基を有する共重合体は、スルホン酸基を有しない上記共重合体に、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基導入することにより得ることができる。スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記スルホン酸基を有しない共重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる〔Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492 (1993)〕。

【0061】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記スルホン酸基を有しない共重合体を、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、シオキサンなどのエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、-50~200°C、好ましくは-10~100°Cである。また、反応時間は、通常、0.5~1,000時間、好ましくは1~200時間である。

【0062】このようにして得られる、本発明のスルホン酸基含有共重合体中の、スルホン酸基量は、0.5~3ミリグラム当量/g、好ましくは0.7~2.8ミリグラム当量/gである。0.5ミリグラム当量/g未満では、プロトン伝導性が上がりらず、一方、3ミリグラム当量/gを超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。以上のスルホン酸基量は、モノマー(1)や主鎖に電子吸引性基および電子供与性基を有する芳香族化合物単位を構成するモノマー(A)の共重合量(組成)により、容易に調整することができる。

【0063】また、このようにして得られる本発明のスルホン酸基含有共重合体のスルホン化前の前駆体のポリマーの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、1万~100万、好ましくは2万~80万である。1万未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不充分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、100万を超えると、溶解性が不充分となり、また溶解粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0064】なお、本発明のスルホン酸基含有共重合体の

特開2002-293889

18

構造は、赤外線吸収スペクトルによって、1,030~1,045cm<sup>-1</sup>、1,160~1,190cm<sup>-1</sup>のS=O吸収、1,130~1,250cm<sup>-1</sup>のC-O-C吸収、1,640~1,660cm<sup>-1</sup>のC=O吸収などにより確認でき、これらの組成比は、スルホン酸の中和滴定や、元素分析により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトル(<sup>1</sup>H-NMR)により、6.8~8.0ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0065】次に、本発明のプロトン伝導膜は、上記スルホン酸基含有共重合体からなるが、上記スルホン酸基含有共重合体以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用しても良い。

【0066】本発明の伝導膜を製造するには、例えば本発明のスルホン酸基含有共重合体を溶剤に溶解したのち、キャスティングによりフィルム状に成形するキャスティング法や、溶融成形法などが挙げられる。ここで、キャスティング法における溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系極性溶剤やメタノールなどのアルコール系溶剤などが挙げられる。

【0067】本発明の伝導膜は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の伝導膜に利用可能である。

【0068】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

【0069】重量平均分子量

スルホン化前の前駆体ポリマーの重量平均分子量は、溶媒にテトラヒドロフラン(THF)を用い、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0070】スルホン酸当量

得られたスルホン化ポリマーの水洗水が中性になるまで洗浄し、フリーの残存している酸を除いて、充分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF/水の混合溶剤に溶解し、フェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液にて滴定し、中和点から、スルホン酸当量を求めた。

【0071】プロトン伝導度の測定

交流抵抗は、5mm幅の短冊状膜試料の裏面に、白金線(φ=0.5mm)を押し当て、恒温恒湿装置中に試料を保持し、白金線間の交流インピーダンス測定から求めた。すなわち、8.5°C、相対湿度90%の環境下で交流10kHzにおけるインピーダンスを測定した。抵抗測

(11)

19

走査儀として、(株) NF 回路設計ブロック製のケミカルインピーダンス測定システムを用い、恒温恒湿装置には、(株) ヤマト科学製の JW241 を使用した。白金線は、5 mm 間隔に 5 本押し当てて、線間距離を 5~20 mm に変化させ、交流抵抗を測定した。線間距離と抵抗の勾配から、膜の比抵抗を算出し、比抵抗の逆数から交流インピーダンスを算出し、このインピーダンスから、プロトン伝導率を算出した。

$$\text{比抵抗} R (\Omega \cdot \text{cm}) = 0.5 (\text{cm}) \times \text{膜厚} (\text{cm}) \\ \times \text{抵抗線間勾配} (\Omega/\text{cm})$$

#### 【0072】熱的性質

熱分解温度：TGA (チッ素下、20 °C/分の昇温速度) から、スルホン化ポリマー由来の分解温度を、熱分解温度とした。

ガラス転移温度：DSC を用い (チッ素下、20 °C/分の昇温速度から)、熱容量変化を示す温度を、ガラス転移温度とした。

#### 【0073】引張強度特性

スルホン化ポリマーを製膜化し、3 mm × 6.5 mm、厚さ 50 μm の短冊形のフィルム試験片を作成し、引張試験機を用いて、弹性率、破断強度、伸びを測定した。

#### 耐折り曲げ性

厚さ 50 μm のフィルムにしたスルホン化ポリマーを、耐折試験機を用い、屈曲回数 166 回/分、荷重 200 g、屈曲变形角度 135 度の条件で、破壊までの折り曲げ回数を測定し、500 回以上のものを○と評価した。

#### 【0074】熱水中での挙動

一定の大きさのフィルムを、95 °C の熱水中に 1 時間浸漬し、浸漬後の寸法変化が 50% 未満を○、溶解あるいは寸法変化が 50% を超え著しく膨脹したものを×と評価した。

#### 【0075】合成例 1 [2, 5-ジクロロ-4-エー-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフェノンの合成]

#### (1) 2, 5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノンの合成

温度計、滴下漏斗、窒素封入管を備えた三つ口フラスコに、フルオロベンゼン 46.1 g (4.80 mmol) と塩化アルミニウム 13.9 g (1.04 mol) を計り取り、マグネチックスターラーを用いて窒素雰囲気下、攪拌しながら約 10 °C に反応系を冷却した。続いて、滴下漏斗を用いて、2, 5-ジクロロ安息香酸クロリド 16.8 g (8.00 mmol) を約 1 時間かけて、ゆっくり滴下させた。反応から発生する塩化水素ガスは、5% 水酸化ナトリウム溶液中の洗浄瓶に導入し、中和させた。滴下から 4 時間で塩化水素ガスがほとんど発生しなくなり、薄層クロマトグラフィー (TLC) から、原料が消費され、生成物のスポットのみが現れていることから、反応が終了したことを確認した。反応物を濃塩酸：冰 = 1 : 10 混合した水溶液 320 g 中に注ぎ、おおよそ 1 時間程度攪拌した。反応処理液を酢酸エチルを用い、分

特開 2002-293889

20

液漏斗で有機物を抽出し、続いて 5 重量% 炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水、食塩水の順に有機層を洗浄した。洗浄した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、無機塩をろ別後、溶媒を留去し、粗生成物を得た。粗生成物を、酢酸エチル : n-ヘキサン = 1 : 7 (容積比)、4.80 g を用いて再結晶を行い、融点は 84 ~ 85 °C の白色結晶を得た。収量 15.0 g、収率は 70% であった。得られた 2, 5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノンの赤外線吸収スペクトルを図 1 に示す。

#### 10 【0076】(2) 2, 5-ジクロロ-4-エー-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフェノンの合成

この化合物の合成の際の反応式を、上記 (化 8) に示す。すなわち、上記 (1) で合成した 2, 5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノン (化合物 (1)') 10.8 g (40.0 mmol)、4-フェノキシフェノール (化合物 (1)') 7.45 g (40.0 mmol) と炭酸カリウム 8.29 g (60 mmol) を、

20 ディーンスターク管、冷却管、温度計を備えた三口フラスコにとり、ジメチルアセトアミド 50.0 g とトルエン 50.0 g の混合溶媒を注ぎ、攪拌子でマグネットチクスターを用いて攪拌した。次いで、オイルバスを用いて、130 °C まで内容物を昇温し、加熱還流しながら生成する水をディーンスターク管を用いて系外に除去を行った。

水の発生が無くなったら、トルエンを系外に除去しながら内容物を 150 °C まで昇温し、約 4 時間程度反応させた。TLC で反応が終了したことを確認後、室温まで内容物を冷却した。冷却後、内容物を水に注ぎ、1 時間程度攪拌し、この混台物溶液中から、有機物を分液漏斗を分離、さらに酢酸エチルで抽出し、抽出層を水、食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。

乾燥後、無機塩をろ別後、溶媒を留去し粗生成物を得た。粗生成物を酢酸エチル : n-ヘキサン = 1 : 5 (容積比) の混合溶媒、96.0 g を用いて、再結晶を行い、融点 98 ~ 99 °C の白色の結晶物を収量 4.8 g (34.0 mmol)、収率 85% で得た。得られた化合物 (1) の、赤外線吸収スペクトルを図 2 に、<sup>1</sup>H-NMR チャートを図 3 示す。

#### 【0077】実施例 1

合成例 1 で得られた 2, 5-ジクロロ-4'-エー-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフェノン 13.1.86 g (30.3 mmol)、4, 4'-ビス (4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル 90.69 g (19.0 mmol)、ヨウ化ナトリウム 7.4 g (4.9 mmol)、ビストリフェニルホスフィンニッケルジクロライド 7.4 g (1.1 mmol)、トリフェニルホスフィン 29.8 g (11.3 mmol)、亜鉛 49.4 g (76.0 mmol) を環流管、三方コックを取り付けた三口フラスコに入れ、70 °C のオイルバスにつけ、窒素置換後、窒素雰囲気下に N-メチル-2-ピロリドン 1,000 ml を加え、混合反応を開始した。20 時間反応

40

50

(12)

特開2002-293889

21

後、N-メチル-2-ピロリドン500mlで希釈し、大過剰の1:10塩酸/メタノール溶液に重合反応液を注ぎ、ポリマーを析出させた。洗浄、ろ過を繰り返し精製し、真空乾燥後、白色の粉末を得た。収量は、17.4g、収率93%であった。また、重合平均分子量は、127,000であった。得られたポリマーをN-メチル-2-ピロリドンを用いて製膜し、メタノール中に浸漬したが膨潤は観察されなかった。上記得られたポリアリーレン系共重合体150gに対し、濃硫酸1,500mlを加え攪拌し、室温で24時間、スルホン化反応を行った。反応後、大量の純水中に注ぎ、スルホン化ポリマーを析出させた。中性近くになるまでポリマーの水洗浄を続け、ろ過後、スルホン化ポリマーを回収し、90°Cで真空乾燥した。スルホン化ポリマーの収量は、185.0gであった。

## 【0078】実施例2

実施例1の仕込みモノマー組成を、2、5-クロロ-4'-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフェノン105.49g(242mmol)、4、4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル108.83g(228mmol)に代わり、同様に反応を行った。収率94%で収量170.1gのポリマーが得られた。また、重合平均分子量は、144,000であった。実施例1と同様にポリマー150gを用いスルホン化を行い、スルホン化ポリマー178.4gを得た。

## 【0079】実施例3

実施例2で用いた4、4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル108.83g(228mmol)の代わりに、3、4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル108.83g(228mmol)に代え、同様に反応を行った。得られたポリマーの収量は、収量は、170.1g、収率94%であった。また、重合平均分子量は、123,000であった。実施例1と同様にポリマー150gを用いスルホン化を行い、スルホン化ポリマー164.4gを得た。

## 【0080】実施例4

実施例1の4、4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル90.69g(190mmol)の代わりに、4、4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル84.99g(190mmol)に代えた以外は、実施例1と同様に反応を行った。得られたポリマーの収量は、169.1gで、収率は93%であった。また、重合平均分子量は、119,000であった。実施例1と同様に150gのポリマーを用い、スルホン化を行い、スルホン化ポリマー185.2gを得た。

## 【0081】実施例5

実施例1で用いた4、4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル90.69g(190mmol)

22

の代わりに、4、4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル81.14g(170mmol)と4、4'-ジクロロベンゾフェノン5.02g(20mmol)に代え、同様に反応を行った。得られたポリマーの収量は、170.2gで、収率は93%であった。また、重合平均分子量は、130,000であった。実施例1と同様に150gのポリマーを用い、スルホン化を行い、スルホン化ポリマー188.8gを得た。

## 【0082】実施例6

実施例5で用いた4、4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル81.14g(170mmol)と、4、4'-ジクロロベンゾフェノン5.02g(20mmol)の代わりに4、4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル42.47g(95mmol)と4、4'-ジクロロベンゾフェノン23.85g(95mmol)に代え、同様に反応を行った。得られたポリマーの収量は、153.4gで、収率は94%であった。また、重合平均分子量は、120,000であった。実施例1と同様に150gのポリマーを用い、スルホン化を行い、スルホン化ポリマー173.4gを得た。

## 【0083】比較例1

2、5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフェノン263.72g(606mmol)のみで実施例1同様に重合反応を行い、収率93%でポリマー205.23gを得た。このポリマーの重合平均分子量は、149,000であった。実施例1と同様にポリマー150gを用いスルホン化を行ったが、このポリマーは水溶性で水中で凝固回収できなかった。

## 【0084】比較例2

市販のバーフルオロスルホン酸系のポリマーNafton 112(デュポン社製)膜を用い同様の評価を行った。弾性率が低い、ガラス転移温度が100°C以下で力学的性質、耐熱性に問題があることが分かる。

## 【0085】比較例3

比較例1で用いた2、5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフェノン263.72g(606mmol)の代わりに、2、5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシベンゾフェノン)208.00g(606mmol)を用い、同様の重合、スルホン化を行った。得られたフィルムの特性を表1に示す。韌性、熱水耐性に問題があることが分かる。

【0086】実施例1~6で得られたポリマーを10重量%の濃度でNMPに溶解し、ガラス版にキャストし、100°Cで乾燥。最終的には真空乾燥で溶媒を除去し、フィルムを作製した。得られたポリマーの特性を表1にまとめた。

## 【0087】

【表1】

50

(13)

特開2002-293889

23

24

実施例	共重合体の非プロトン化成分(mol%)	200℃における酸当量(ミリケル当量/g)	プロトン伝導度S/cm	熱的性質		力学的性質				熱水中の挙動
				Td(℃)	Tg(℃)	弾性率Gpa	強度Mpa	伸び(%)	耐折回数	
1	39:A	2.8	0.18	>290	>250	2.78	54	25	○	○
2	49:A	2.0	0.10	>290	>250	2.98	56	35	○	○
3	49:B	2.0	0.08	>290	>250	2.87	48	45	○	○
4	39:C	2.3	0.15	>290	>250	2.56	49	35	○	○
5	35:A 4:D	2.2	0.14	>290	>250	2.54	58	65	○	○
6	20:C 20:D	2.4	0.15	>290	>250	2.82	59	35	○	○
比較例2	—	1.0	0.15	>290	<100	0.22	30	180	○	○
3	—	2.7	0.34	>290	>250	3.84	45	8	×	×

【0088】A:4, 4'-ベンゾイルアミノジフェニルエーテル連鎖

B:3, 4'-ベンゾイルアミノジフェニルエーテル連鎖

C:4, 4'-ベンゾイルジフェニルエーテル連鎖

D:4, 4'-ベンゾフュノン連鎖

【0089】

【発明の効果】本発明の電子吸引性基および電子供与性基を有するモノマーは、スルホン酸基の導入量を容易に制御することができるポリアリーレン系共重合体を提供することができる。得られるスルホン基含有ポリアリーレン系共重合体は、伝導膜として、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、かつ基板、電極に対する密着性が優れ、スルホン化に起因する脆性化が改善され、力学的性質にも優れており、さらに温水耐性に優

れている。従って、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などの伝導膜として利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で得られた2, 5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフュノンの赤外吸収スペクトルである。

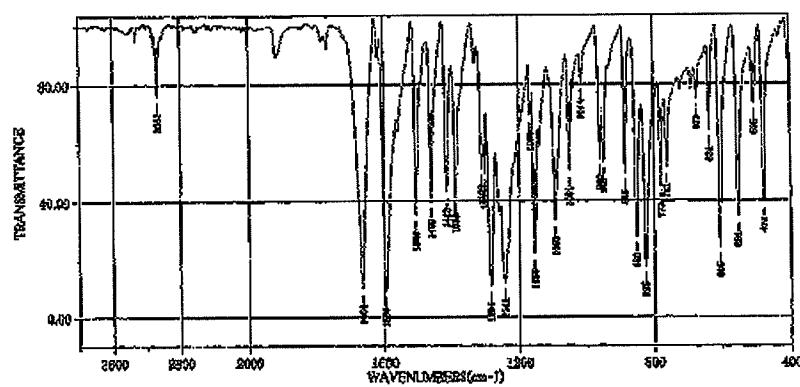
30 【図2】合成例1で得られた2, 5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフュノン(本発明のモノマー)の赤外吸収スペクトルである。

【図3】合成例1で得られた2, 5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシフェノキシ)ベンゾフュノン(本発明のモノマー)の<sup>1</sup>H-NMRチャートである。

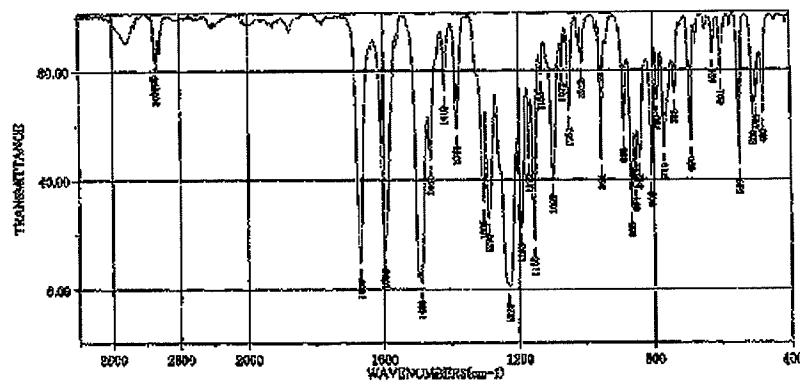
(14)

特開2002-293889

【図1】



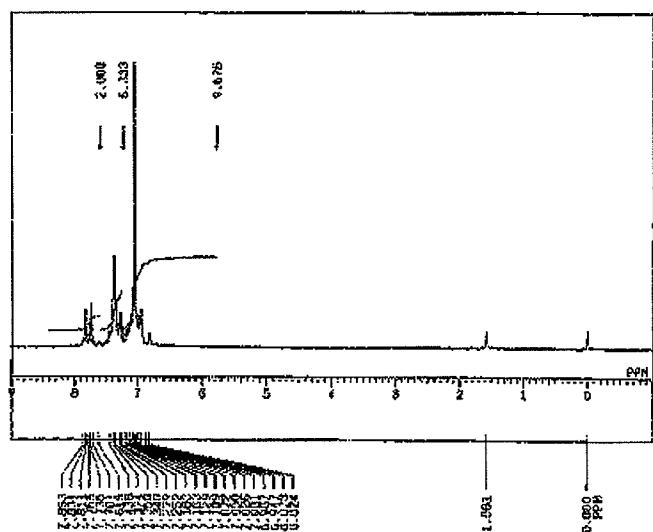
【図2】



(15)

特開2002-293889

【図3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.'	識別記号	F I	マークド(参考)
H 01 M 8/02		H 01 M 8/02	P
// C 07 C 45/64		C 07 C 45/64	
C 08 L 65:00		C 08 L 65:00	
(72)発明者 梶上 誠	東京都中央区築地2丁目11番24号 ジュイ エスアール株式会社内	F ターム(参考) 4F071 AA69 AA81 AH15 FA05 FB01 FC01 FD02	
(72)発明者 高橋 昌之	東京都中央区築地2丁目11番24号 ジュイ エスアール株式会社内	4H006 AA01 AB46 AC43 GN03 GP06 4J032 CA04 CA14 CB01 CB04 CD02 CF03 CG01 5G301 CD01 CE01 5H026 AA06 CX05 EE18 HH00	